NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. J.-A. LE BEL.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1897

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. J.-A. LE BEL.

STÉRÉOTOMIE ET POUVOIR ROTATOIRE.

INTRODUCTION.

La Stéréochimie ou Chimie dans l'espace est l'étude de la position relative des atomes dans la molécule et de l'influence de cette position relative sur les isoméries et les constantes physiques.

Pour qu'il y ait une Stéréochimie il est nécessaire qu'au moins certains éléments de la molécule conservent, vis-à-vis les uns des autres, des positions fixes. Cette fixité, pas plus du reste que la mobilité des atomes dans la molécule, n'est évidente *a priori;* mais, si les conséquences tirées de cette hypothèse de fixité se vérifient dans l'universalité des composés du carbone, on est en droit de l'admettre pour ces corps; si, comme pour les composés azotés, il arrive que les conséquences de cette hypothèse ne se vérifient que partiellement, on est amené à admettre que dans ce cas la molécule, à la température de l'expérience, manque de stabilité, ou autrement dit qu'à cette température il y a déjà racémisation (1).

(1) Par analogie avec ce qui arrive dans la transformation de l'acide tartrique en acide racémique nous appellerons *racémisation* la transformation d'une substance active dans le mélange inactif d'isomères droits et gauches.

Dans les traités, déjà assez nombreux, relatifs à la Stéréochimie, on n'a pas, ce me semble, fait ressortir suffisamment quel est le minimum d'hypothèses nécessaires pour justifier chacune des lois énoncées; je m'efforcerai de combler cette lacune.

HÉMIÉDRIE.

PRINCIPE DE PASTEUR.

Divers savants ont tenté d'établir les rapports existant entre la composition d'une espèce chimique et la forme de son cristal; mais, comme la molécule cristalline est formée par des accouplements très variés de la molécule chimique, aucune loi simple ne s'est dégagée de ces recherches. Cependant, Pasteur a enrichi la Science d'une précieuse notion sur ce sujet; dans son étude des cristaux doués de l'hémiédrie non superposable, il a séparé par triage les cristaux droits des gauches; il les a fait recristalliser séparément les uns et les autres, et il a observé que pour quelques composés (chlorate de soude, formiate de strontiane) les cristaux gauches reproduisent des gauches et des droits, que pour d'autres (tartrates sodico-ammonique, etc.) les cristaux gauches reproduisent uniquement des cristaux gauches, et les droits des droits. De là cette conclusion :

L'hémiédrie des uns est due au mode d'accouplement physique de la molécule chimique, mode d'accouplement que l'acte de la dissolution détruit, tandis que l'hémiédrie stable des autres provient d'une dissymétrie de la molécule elle-même.

Il s'est trouvé de plus que tous ces cristaux dont l'hémiédrie est persistante, ont donné des solutions douées de pouvoir rotatoire; de là une seconde conclusion :

La dissymétrie de la molécule chimique a pour conséquence le pouvoir rotatoire de la solution.

Dans les recherches relatives à la dissymétrie de la molécule on a donc fait un progrès expérimental considérable, car au lieu de rechercher les facettes hémiédriques permanentes qu'on ne fait naître sou-

vent que par l'emploi de dissolvants spéciaux et qu'on n'aperçoit nettement que sur des cristaux bien formés, on pouvait dès lors se contenter de l'examen du pouvoir rotatoire, observation en général facile à faire.

Carbone asymétrique.

Première loi. — *Les corps qui possèdent un ou plusieurs carbones asymétriques sont optiquement actifs.*

Il est probable que Pasteur a dû être amené dans ses recherches à examiner s'il y avait une relation entre la dissymétrie et la formule chimique, mais, s'il n'a pas pu formuler de conclusion sur ce sujet, c'est que les connaissances que l'on avait à cette époque sur le mode de groupement des atomes étaient insuffisantes.

La plupart des corps actifs doivent leur pouvoir rotatoire à leur fonction d'alcool secondaire. C'est donc un alcool secondaire que nous allons choisir comme exemple, en prenant le terme amylique dont la formule brute est

$$C^5H^{12}O.$$

Gerhardt, dans la théorie des types, assimilait déjà les alcools à des dérivés de l'eau $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ par substitution à un hydrogène d'un radical hydrocarboné : la formule pour cet alcool devenait $O\left\{\begin{matrix}H\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.$, ce qui mettait bien en évidence l'oxydrile OH, mais ne suffisait pas, car on ne savait pas décomposer le radical substitué. La clef de cette décomposition a été fournie en réalité par la synthèse de l'alcool secondaire faite en hydrogénant l'acétone mixte

$$CH^3-CO-C^3H^7,$$

dont la composition est hors de doute; ce mode de synthèse impose donc à l'alcool secondaire la constitution :

$$CH^3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-C^3H^7.$$

Sans nous occuper de savoir si le radical C^3H^7 est du propyle ou de l'isopropyle nous pouvons constater que l'alcool secondaire possède un

atome de carbone qui est en relation avec quatre groupes entièrement différents entre eux. Dès lors, si ces quatre groupes ont des centres de gravité moyens fixes et non situés dans le même plan, la dissymétrie existera forcément dans l'édifice moléculaire, et par suite, en vertu du principe de Pasteur, la solution aura le pouvoir rotatoire. Le même raisonnement s'applique à tout atome de carbone uni ainsi à quatre radicaux quelconques, mais différents entre eux; le carbone ainsi situé est désigné sous le nom de *carbone asymétrique*, et la première proposition se formule : Chaque fois qu'un composé présente dans sa formule un carbone asymétrique, sa solution possède l'activité optique.

J'insisterai sur un point philosophiquement très important; nous n'avons employé pour arriver à cette première loi que trois postulata: 1° le principe de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire; 2° l'existence des groupes d'atomes tels qu'on les admet dans les formules basées sur les valences; ces deux premiers postulata sont déjà établis par des faits connus et admis; 3° la fixité de leurs positions relatives, en d'autres termes le point de racémisation admis comme situé au-dessus de la température ordinaire. C'est donc ce dernier point principalement qui sera confirmé si l'expérience vérifie la première loi et nous acquerrons la preuve de la fixité relative des positions de certains groupes de la molécule: c'est là le fondement de la Chimie dans l'espace.

Je ferai remarquer de plus qu'il n'a été fait mention dans nos raisonnements ni de la forme spéciale du tétraèdre engendré par les centres de gravité moyens des groupes unis au carbone, ni des mouvements qui peuvent avoir lieu dans leur intérieur, et c'est inutile. Supposons, par hypothèse, que les atomes de chacun des groupes oscillent sous l'influence de chocs extérieurs, n'importe comment, autour de leur centre de gravité moyen, que, en un mot, il y ait dans l'intérieur de ces groupes un état chaotique complet, la dissymétrie de la molécule existera néanmoins; car chaque groupe à l'état chaotique peut être assimilé à une sphère de dimension différente de celle des autres, mais ayant un centre fixe; ces quatre sphères continueront à former un édifice dissymétrique.

Il va de soi que, si des liaisons partielles ou complètes s'établissent dans un pareil système, la dissymétrie ne disparaîtra pas. Les groupes

peuvent donc, sans que nos conclusions soient modifiées, être astreints à tourner autour d'un axe dirigé du carbone asymétrique vers leurs centres de gravité comme le supposait l'école de M. Würtz : c'est l'hypothèse de *la liaison mobile*. Il en sera encore de même, c'est-à-dire que la dissymétrie subsistera, si l'on conçoit tous les atomes d'un groupe immobilisés comme dans l'hypothèse de la *position favorisée* de M. Wislicenus. Donc, ces trois hypothèses mènent toutes les trois à la même conséquence, c'est-à-dire à la première loi du carbone asymétrique. Remarquons encore que nous n'avons pas non plus invoqué aucune hypothèse sur la nature des forces qui maintiennent l'équilibre de la molécule et empêchent les quatre groupes d'atomes de permuter entre eux.

Deuxième loi. — *Le pouvoir rotatoire disparaît lorsque deux des groupes d'atomes unis au carbone asymétrique deviennent égaux.*

Cette seconde loi n'est pas, comme la première, la conséquence directe de la fixité de position des quatre groupes d'atomes unis au carbone; en effet, si deux groupes, quoique identiquement composés, différaient par leur position, la molécule ne cesserait pas d'être dissymétrique.

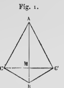
Pour que le pouvoir rotatoire disparaisse, ainsi que l'expérience nous le démontre, il faut donc nécessairement que les deux groupes égaux soient disposés symétriquement par rapport à un plan passant par l'atome de carbone; les deux autres groupes devront également être symétriques par rapport à ce plan.

Si l'on admet, comme M. Van t'Hoff : 1° que les centres de gravité sont placés sur les sommets d'un tétraèdre régulier; 2° que les groupes sont mobiles autour de la ligne qui joint ces sommets à l'atome de carbone situé au centre du tétraèdre, la symétrie de la molécule résultera nécessairement de ces deux hypothèses.

Dès 1874, j'ai été frappé de cette idée que ces deux hypothèses étaient plus précises qu'il n'est nécessaire. En effet, le tétraèdre ABCC' (*fig.* 1), formé par les centres de groupes A et B inégaux, C et C' égaux entre eux, peut très bien être superposable à son image s'il est symétrique par rapport au plan passant par AB et le milieu M de CC' sans être pour cela régulier.

Mais je dois avouer que moi-même j'allais encore trop loin, dans la voie de l'hypothèse, lorsque, du fait que, en modifiant par substitution un des groupes égaux C et C', on n'obtient qu'un seul isomère chimique, je concluais à la symétrie de ces groupes, attendu que ce raisonnement suppose la molécule indéformable.

Fig. 1.



Aujourd'hui, persuadé de plus en plus que la molécule est un système qui se déforme après chaque substitution, et désirant avant tout éviter l'emploi d'un raisonnement critiquable, même s'il mène à un résultat exact, je préfère considérer la seconde loi, c'est-à-dire la symétrie de la molécule, lorsque deux radicaux sont égaux, comme un résultat expérimental et l'égalité de position de ces deux radicaux en deviendra la conséquence.

Remarques. — La deuxième loi, pas plus que la première, ne permet d'opter entre l'hypothèse de la mobilité des quatre groupes ou celle de leur fixité : en effet, prenons comme exemple la dichlorhydrine de la glycérine qui renferme deux groupes égaux et dont la formule suit (*fig.* 2) : si ces groupes sont mobiles soit entièrement, soit

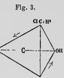
Fig. 2.

autour de la ligne qui joint leurs centres de gravité au carbone, il suffit que ces deux centres soient placés symétriquement par rapport au plan

H.C(OH) (*fig.* 2), pour que la molécule soit symétrique. Et même si les groupes CH^2Cl sont complètement immobiles, la symétrie subsistera à la condition que tous les atomes qu'ils renferment soient eux-mêmes symétriques par rapport au plan H.C(OH).

L'hypothèse de M. Wislicenus n'est donc pas forcément contraire aux faits. Néanmoins il est digne de remarque que, si les atomes de chlore conservent, comme l'admet ce savant, une affinité résiduelle, cette affinité devrait les diriger dans le sens des flèches vers les atomes d'hydrogène voisins (*fig.* 3).

Fig. 3.

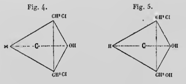


Donc, si les idées de M. Wislicenus sont exactes, il y a lieu de rechercher le pouvoir rotatoire même dans des corps à radicaux égaux et plus particulièrement dans des corps chlorés tels que la dichlorhydrine.

Troisième loi. — *Quand on crée par synthèse un carbone asymétrique on produit les isomères dextro- et lévogyres en quantités égales.*

Reprenons la molécule de dichlorhydrine et supposons qu'on y remplace par un atome de chlore un oxhydrile primaire, on fera apparaître un carbone asymétrique. On voit sur les *fig.* 4 et 5 qu'on aura l'isomère

Fig. 4. Fig. 5.



droit ou gauche suivant qu'on aura fait la substitution d'un côté ou de l'autre; or, nous avons vu ci-dessus que cette molécule est symétrique

par rapport au plan (H.C, OH), les substitutions à droite ou à gauche seront donc des événements également probables; d'où il résulte nécessairement que si chacun se répète un nombre de fois n et n', le rapport $\frac{n}{n'}$ tend vers l'unité quand $n + n'$ croît au delà de toute limite.

Le même raisonnement s'applique aux corps formés par addition. Cette loi ne nécessite aucune nouvelle hypothèse.

Quatrième loi. — *Les isomères inactifs indédoublables n'existent que dans les corps possédant au moins deux carbones asymétriques unis aux mêmes radicaux.*

En effet, l'existence de ces corps ne se conçoit pas lorsqu'il n'y a qu'un seul carbone asymétrique; au contraire lorsqu'il y a deux carbones asymétriques ayant *la même situation relative* dans la molécule, tels que dans l'acide tartrique

$$CO^2H - HCOH - HCOH - CO^2H.$$

Si les deux carbones asymétriques agissent dans des sens différents, leurs actions se compenseront et l'on sera en présence de l'isomère indédoublable; si leurs actions s'ajoutent on aura l'isomère actif.

I. — Différences entre les Mémoires primitifs de M. Van t'Hoff (¹) et le mien.

M. Van t'Hoff et son école admettent que les centres de gravité des groupes unis au carbone sont situés aux sommets d'un tétraèdre régulier, auxquels correspondent sur le carbone des pôles d'attraction. Cette hypothèse rendait compte des faits connus pour les corps saturés et les dérivés de l'éthylène; elle s'applique moins bien à la benzine; aussi l'auteur s'est abstenu, et avec raison selon moi, de faire la théorie statique des composés aromatiques.

De mon côté, si je n'ai pas employé l'hypothèse tétraédrique malgré la commodité qu'elle offre pour l'exposition, ce n'est pas seulement à cause des difficultés relatives à la benzine, mais aussi pour une raison

(¹) Archives néerlandaises, 1894.

d'ordre cristallographique : on admet que le cristal doit avoir le même genre de symétrie que la molécule ou bien un genre plus simple; or j'avais remarqué qu'un assez grand nombre de corps n'ont pas les formes cristallines qui se déduiraient de l'hypothèse du tétraèdre régulier.

En dernier lieu l'hypothèse du tétraèdre est difficilement séparable de celle des quatre pôles d'attraction du carbone, pôles qui constituent un système mécanique trop compliqué selon moi. Aujourd'hui, après vingt-trois ans, je crois encore avoir vu juste, car aux raisons précédentes se sont ajoutées celles qui proviennent de la loi du changement de signe qui sera discutée dans un chapitre *à part*.

Je me permettrai de rappeler que ces difficultés disparaissent quand on suppose que les forces qui maintiennent l'équilibre moléculaire sont fonctions des distances, ainsi que je l'ai montré plus tard. Dans mon premier Mémoire je n'ai pas abordé le problème de la statique moléculaire et je me suis borné à rechercher, par des faits connus sur l'isomérie et le pouvoir rotatoire, quelles étaient les formes géométriques qui rendaient le mieux compte des faits. Quant aux conclusions pratiques, la première loi et la seconde sont énoncées par M. Van t'Hoff, cependant avec cette restriction que la condition du carbone asymétrique n'est peut-être pas suffisante pour engendrer l'activité optique, les raisons pouvant donner lieu à cette restriction ne sont pas développées par l'auteur; enfin, la troisième et la quatrième loi que j'ai établies ne figurent pas dans le premier Mémoire de M. Van t'Hoff.

VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES.

Vérifications fournies par les corps actifs connus avant 1874.

On sait que les corps renfermés dans les organismes vivants se présentent en général sous la forme de corps actifs, si bien que le pouvoir rotatoire était considéré comme un dernier vestige de la vie organique. Parmi ces corps un grand nombre sont cristallisés et étaient bien connus; ils ont fourni dès le principe une notable quantité de vérifications aux deux premières lois du carbone asymétrique.

Ils peuvent se diviser en trois catégories :

1° Ceux où le carbone asymétrique est dû à l'existence d'une fonction d'alcool secondaire; le type le plus simple est l'acide sarcolactique $CH^3 - H.C(OH) - CO^2H$; cette catégorie renferme tous les sucres. Quelques éthers de ces corps étaient connus et possédaient l'activité optique, et l'on pouvait admettre que celle-ci se conserve après l'éthérification.

2° Les corps où l'asymétrie du carbone est due à une fonction d'amine secondaire : le type de ces corps est l'asparagine; on savait déjà que l'on pouvait y remplacer le résidu ammoniacal par l'oxhydrile sans annuler le pouvoir rotatoire.

3° Les corps renfermant trois radicaux carbonés et un hydrogène, liés au carbone asymétrique. Cette série n'était représentée que par l'alcool amylique actif et ses dérivés. Ce genre de composition donnait à la molécule et au pouvoir rotatoire une stabilité exceptionnelle; ce corps avait déjà attiré l'attention de Pasteur.

VÉRIFICATIONS FOURNIES PAR MES TRAVAUX PERSONNELS.

Malgré l'appui fourni aux lois du carbone asymétrique par les exemples tirés des corps actifs naturels, il existait, dans la vérification de ces lois, des lacunes assez importantes, je les classerai en quatre séries.

I. — Dédoublements nouveaux.

Un certain nombre de corps, d'une formule très simple, n'étaient connus que sous la forme inactive; on ignorait s'ils étaient ou non dédoublables. *A priori* il n'y avait aucune raison théorique pour que leur température de racémisation ne fût pas située au-dessous de 0°, par exemple, et cela aurait suffi pour les rendre indédoublables. J'avais pourtant un motif pour croire à la possibilité du dédoublement : c'était que les corps actifs connus, possédant les mêmes fonctions chimiques, ne se racémisaient pas à la température ordinaire. Il était donc indispensable de fournir un certain nombre de preuves expérimentales de dédoublement. Pendant les premières années qui suivirent mon

Mémoire de 1874, j'ai été seul à opérer les premiers dédoublements de corps entièrement synthétiques. J'ai choisi pour ces travaux les exemples les plus simples possibles.

Alcool amylique secondaire synthétique rendu actif.

Bulletin de la Société chimique, t. XXXIII, p. 106 et 147. — Comptes rendus, t. LXXXIX, p. 312.

Ce corps, dont la formule est

$$CH^3 - HC(OH) - C^3H^7,$$

s'obtient par l'hydrogénation de l'acétone mixte fournie par la distillation du mélange d'acétate et de butyrate calciques. Je l'ai rendu actif en cultivant, sur ses solutions étendues, la moisissure connue sous le nom de la *penicillium glaucum;* j'ai pu préparer les éthers chlorhydriques et iodhydriques correspondant à cet alcool secondaire actif; on verra plus loin que ces corps ont un intérêt particulier au point de vue de la vérification expérimentale des lois de M. Guye sur les changements de signe. J'ai aussi obtenu les alcools butyliques et hexyliques secondaires sous forme active.

Propylglycol actif.

Comptes rendus, t. XCII, p. 532; 1880.

$CH^3 - HC(OH) - CH^2OH$. — Ce corps, qui ne renferme que trois atomes de carbone, est un des corps actifs les plus simples; il présentait de plus l'intérêt de fournir l'acide lactique par oxydation. Pour l'obtenir en quantités importantes il fallait recourir à la décomposition du glycérinate de soude par une température élevée.

Ce mode de préparation a l'inconvénient de produire des empyreumes d'autant plus nuisibles qu'on est obligé de cultiver sur des solutions assez concentrées de ce glycol sous peine de ne plus le retrouver. En effet, lorsqu'on distille le liquide de culture, l'eau qui passe d'abord entraine une certaine quantité de glycol qui est perdue. La plus forte partie des empyreumes peut être écartée au moyen de distillations

préalables avec l'eau qui les entraîne à l'état de gouttelettes huileuses, mais il en reste encore assez pour gêner le développement des moisissures ordinaires; j'ai donc dû recourir aux bactéries qui ont donné des résultats satisfaisants.

Ceci explique que j'emploie n'importe quel microbe, l'essentiel étant d'avoir une culture prospère, ce qui est souvent difficile et même impossible, soit à cause des impuretés, soit parce que la substance elle-même est toxique.

Avec le propylglycol j'ai pu préparer divers éthers actifs dont il sera question à propos de la loi des changements de signe; je ne citerai ici que l'oxyde de propylène. On voit sur les formules

$$CH^3-HC(OH)-CH^2(OH), \qquad CH^3-HC\underset{\diagdown O \diagup}{\text{——}}CH^2$$

que le carbone asymétrique fait partie d'une chaîne fermée, tandis que dans le glycol la chaîne est ouverte. Ceci démontre expérimentalement ce fait que, si l'on établit une liaison nouvelle entre deux groupes d'atomes fixés au carbone asymétrique, on ne supprime pas la dissymétrie primitive.

Plusieurs savants se mirent vers cette époque à dédoubler des corps synthétiques, notamment MM. Ladenburg et Lewkowitsch, et j'abandonnai l'étude de ce point de vue particulier. Quelques années après M. Van t'Hoff, en 1886, dans son livre *Dix années dans l'histoire d'une théorie*, enregistrait l'ensemble des résultats obtenus d'où ressortait le succès désormais incontestable de la théorie.

En dernier lieu, les synthèses de sucres opérées par M. E. Fischer démontrèrent que, même dans des corps renfermant jusqu'à quatre carbones asymétriques, on rencontre tous les isomères prévus par la Stéréochimie, lorsqu'on fait successivement droits ou gauches chacun des quatre carbones asymétriques qu'ils contiennent.

Il est peut-être encore plus remarquable que jusqu'à présent on n'ait pas obtenu un seul corps de plus que ceux prévus par la théorie du carbone asymétrique.

II. — Dédoublement de corps inactifs renfermant un seul carbone asymétrique, considérés faussement comme étant indédoublables.

Nous avons déjà vu que l'existence d'un isomère indédoublable de l'acide tartrique est due aux effets de deux carbones asymétriques qui se compensent; par analogie on admettait à tort, sur cet unique exemple, que tous les corps actifs, même à un seul carbone asymétrique, devaient posséder un pareil isomère indédoublable; il fallait donc montrer que ces isomères n'existent pas. Le premier travail de ce genre est dû à M. Bremer, qui a montré que l'acide malique, réputé inactif, est dédoublable.

Le dédoublement de l'acide lactique pouvait être considéré comme étant la conséquence de celui du propylglycol dont il dérive par oxydation; il a été opéré directement par M. Lewkowitsch.

Alcool amylique. — J'avais obtenu un alcool amylique inactif aux dépens de l'alcool actif en chauffant vers 250° l'alcoolate de sodium. Il fallait montrer qu'il est dédoublable; j'ai réussi à en séparer l'alcool amylique dextrogyre par l'action des moisissures (*Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 199) [1].

---

[1] On remarquera la haute température de racémisation de ce corps, laquelle n'est même complète qu'après plusieurs opérations. Si l'on examine la formule

$$C^2H^5 - (CH^3)\,CH - CH^2OH,$$

on voit que cette racémisation exige une permutation d'un radical carboné avec l'hydrogène ou avec un autre radical carboné : c'est une véritable transposition de carbone; on comprend dès lors qu'il puisse se produire entre les autres atomes de carbone de la molécule des transpositions analogues qui donneront naissance à des isomères chimiques. Or, en faisant l'étude des chloroplatinates de triméthylamine obtenus avec cet alcool rendu inactif, j'ai obtenu, en effet, au lieu d'un seul chloroplatinate, quatre sels différents correspondant aux quatre alcools amyliques (inédit).

III. — Corps inactifs faussement décrits comme actifs.

Triéthylméthylstibonium prétendu actif.

Bulletin de la Société chimique, t. XXVII, p. 444.

J'ai étudié d'abord le triéthylméthylstibonium qui possède en effet un certain pouvoir rotatoire; ce pouvoir ne pouvant provenir ni des radicaux alcooliques dépourvus de carbone asymétrique ni de l'antimoine, j'ai soupçonné que l'alcool éthylique employé à la préparation de l'éthylstibine renfermait des traces d'alcool amylique, et je l'ai soumis à un traitement par le sodium dont l'effet est de détruire le pouvoir de l'alcool amylique : j'ai obtenu avec cet alcool un corps inactif, démontrant ainsi que les corps synthétiques sont donc bien inactifs selon la troisième loi.

Faux alcool amylique droit.

Bulletin de la Société chimique, t. XXV. p. 199.

On avait signalé ce fait que des distillations répétées sur la soude intervertissaient l'alcool amylique. Or il ne s'agissait pas ici d'une interversion analogue à celle que subit le sucre de canne qui se dédouble en glucose et en lévulose, mais de la transformation d'un corps actif en son isomère de pouvoir rotatoire opposé, fait qui est théoriquement impossible; en effet, une fois le mélange à proportions égales de corps droit et de corps gauche obtenu, la quantité de corps dextrogyre transformée en lévogyre sera la même que celle de lévogyre qui se transforme en dextrogyre s'ils sont réellement les symétriques l'un de l'autre. J'ai donc repris l'expérience et constaté que le pouvoir dextrogyre de l'alcool amylique distillé sur la soude provient de faibles quantités d'éther amylique, lequel est dextrogyre, tandis que l'alcool amylique s'était racémisé.

IV. — Corps rendus inactifs par le rétablissement de l'égalité de deux groupes liés au carbone asymétrique.

On a vu que, lorsque deux des radicaux unis au carbone deviennent

égaux, le pouvoir rotatoire disparaît, parce que la molécule acquiert un plan de symétrie. En général, on fait la vérification de ce fait en constatant la disparition du pouvoir rotatoire lorsqu'on remplace l'oxhydrile par l'hydrogène; ainsi l'acide malique actif a fourni l'acide succinique inactif.

Dans cet ordre d'idées, j'ai transformé l'alcool amylique actif :

$$C^2H^5-CH\begin{cases}CH^3\\CH^2-OH\end{cases}$$

en iodure et ensuite hydrure d'amyle :

$$C^2H^5-HC\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

et j'ai constaté que le pouvoir rotatoire disparaît en même temps que le carbone asymétrique.

Ce genre d'exemple m'a semblé avoir quelque chose d'incomplet en ce sens que la molécule se simplifie et que, de ce fait, il est moins étonnant qu'elle devienne inactive. On pouvait même supposer que dans cette molécule simplifiée les quatre groupes devenaient capables de permuter entre eux. Mais si, au lieu de simplifier la molécule, on la complique en augmentant son radical de façon qu'il devienne égal à un autre plus grand, ces permutations ne pourront plus se produire, puisque les radicaux sont tous au moins égaux à ceux de la molécule active, dans laquelle il n'y a pas de permutation possible. J'ai réalisé un cas de ce genre en faisant le méthylamyle inactif par l'action du sodium sur le mélange $C^5H^{11}I + CH^3I$. Les formules

$$\underset{\text{Iodure d'amyle actif.}}{CH^3-CH^2-\overset{CH^3}{\underset{H}{C}}-CH^2I}, \quad \underset{\text{Méthylamyle inactif.}}{CH^3-CH^2-\overset{CH^3}{\underset{H}{C}}-CH^2-CH^3},$$

rendent compte du mécanisme du rétablissement de la symétrie par la naissance d'un second radical éthyle. La perte du pouvoir rotatoire est d'autant plus frappante que l'éthylamyle

$$CH^3-CH^2-\overset{CH^3}{\underset{H}{C}}-CH^2-CH^2-CH^3$$

et les dérivés subséquents sont actifs, ainsi que M. Wurtz l'a reconnu. Cette expérience, qui exigeait une grande quantité d'iodure actif pur, n'aurait pu être faite sans le procédé de préparation de l'alcool actif que j'avais trouvé (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 545).

SERIE ÉTHYLÉNIQUE.

GÉNÉRALITÉS.

Dans mon Mémoire de 1874 je me suis borné à indiquer que l'absence de pouvoir rotatoire dans l'éthylène, si elle était confirmée par l'expérience, devait amener à considérer sa forme comme plane; de plus, puisque les atomes d'hydrogène ont la même valeur chimique, cette forme ne pouvait être que le rectangle. Je pensais qu'il pouvait exister en outre des corps actifs tels que le styrolène, dérivant d'un éthylène en forme de tétraèdre de symétrie orthorhombique dont les sommets égaux seraient occupés par les quatre atomes d'hydrogène; alors le dérivé bisubstitué C^2H^2XY pouvait être actif, ainsi qu'on peut voir *fig.* 6.

Fig. 6.

Plus tard, en 1882, partant de la formule plane et rectangulaire, je donnai l'explication de la transformation des acides fumarique et maléique, l'un en acide racémique, l'autre en acide tartrique indédoublable.

Il restait un fait controversé, c'est le cas du styrolène actif. Dès l'instant où ce corps posséderait la constitution d'un éthylène dont un atome d'hydrogène est remplacé par du phényle, il ne pourrait être qu'inactif. M. Van t'Hoff avait montré que le pouvoir rotatoire du styrolène naturel est variable; de plus, en distillant avec précaution ce

carbure partiellement résinifié de façon que la partie polymérisée reste dans la cornue, il a observé que le pouvoir rotatoire de la partie distillée augmente de plus en plus. Il attribuait ce pouvoir à une substance oxygénée qui s'accumulait dans la partie distillée. En réponse, M. Berthelot a démontré que le styrolène actif était absolument *dépourvu d'oxygène;* l'interprétation de M. Van t'Hoff ne pouvait donc être maintenue, mais le fait du pouvoir rotatoire variable du styrolène naturel et de l'accumulation de la substance active dans la partie non polymérisable restait debout. Il avait été établi seulement que le styrolène naturel du styrax renferme deux substances : l'une inactive et polymérisable, l'autre active qui passe dans les produits de distillation; la première était évidemment identique avec le styrolène synthétique, c'est-à-dire le phényléthylène; je pensais que l'autre était un homologue supérieur actif du styrolène ayant la formule C^2H^2XY (*fig.* 6). Cette manière de voir peut se soutenir encore aujourd'hui, attendu qu'on n'a ni isolé, ni étudié la substance active du styrolène naturel, et que sa formule est inconnue.

VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES PERSONNELLES.

Ne pouvant, à cause de la rareté du styrolène naturel, entreprendre son étude, je résolus d'aborder la question d'un autre côté. Les termes élevés d'une série ayant en général plus de chance de présenter le pouvoir rotatoire, j'ai choisi comme exemples les dérivés trisubstitués de l'éthylène, à savoir les acides citraconique et mésaconique dont les formules sont

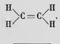
$$\begin{matrix} CO^2H \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} CO^2H \\ H \end{matrix}, \qquad \begin{matrix} CO^2H \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} H \\ CO^2H \end{matrix};$$

l'examen de ces deux acides paraissait donc très propre à éclaircir la question. Des essais préalables indiquaient, après la culture, l'apparition d'un pouvoir rotatoire très sensible, mais les sels de l'acide actif étaient incristallisables. Afin d'obtenir assez de matière pour faire la distillation fractionnée des éthers, j'ai fait moisir 2^{kg} d'acide citraconique; les acides qui avaient échappé à l'action du microbe furent convertis en éthers méthyliques, et l'on put alors séparer par distilla-

tion deux fractions : le produit peu actif, qui passe le premier, était du citraconate de méthyle provenant de l'acide non moisi ; les parties supérieures où se trouve concentré le pouvoir rotatoire avaient la composition d'un éther de l'acide méthylmalique. Cet acide méthylmalique s'était formé par hydratation de l'acide citraconique : c'est un corps saturé qui devait son pouvoir au carbone asymétrique, comme tous les autres corps actifs.

Cette expérience a donc prouvé que l'action des moisissures, même très prolongée, ne donne pas de pouvoir rotatoire à l'acide citraconique lui-même.

Jusqu'à présent tous les corps bien connus dérivant de l'éthylène paraissent avoir des molécules planes et la seule formule stéréochimique de l'éthylène reste le rectangle



SÉRIE AROMATIQUE.

GÉNÉRALITÉS.

J'ai trouvé la discussion ouverte sur trois formules répondant aux données nombreuses fournies par les isoméries connues (ortho, para, méta, etc.); c'étaient la formule hexagonale plane de Kékulé et deux formules dans l'espace, le prisme et l'octaèdre. J'avais déjà fait remarquer en 1874 que les deux formules dans l'espace fournissaient des dérivés bisubstitués dissymétriques; l'existence d'un cymène actif, qu'on admettait alors, semblait plaider en faveur de ces formules, mais il a été reconnu depuis que le cymène est inactif.

Pour les corps qu'on suppose être des ensembles rigides, tels que le térébenthène, dont la constitution était peu connue, j'insistai sur la nécessité de reconnaître la dissymétrie non pas par l'examen isolé de chaque carbone, mais en recherchant si l'ensemble de la molécule est ou non superposable à son image.

Quant aux hydrures de benzine, qui sont assimilables à des corps

gras à chaîne fermée, la considération du carbone asymétrique suffisait; néanmoins, l'existence d'isomères inactifs (cis et trans) dus à des différences de position dans l'espace m'avait échappé, ainsi qu'à M. Van t'Hoff; leur découverte et la théorie de leur constitution sont tout entières dues à M. A. Baeyer. C'est une des applications les plus importantes des idées fondamentales de la Chimie dans l'espace.

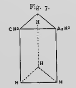
VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES.

Parmi les corps aromatiques naturels on trouve un certain nombre de corps bisubstitués (acide salicylique, orcine, etc.), qui devraient être actifs si la benzine était prismatique ou octaédrique, mais qui sont dépourvus de pouvoir; c'est donc là une confirmation de la formule de Kékulé.

Néanmoins, les corps de ce genre n'étant pas très abondants et la nécessité où se trouve la nature de ne produire que les corps actifs et jamais les corps racémiques n'étant elle-même qu'un fait expérimental, j'ai pensé qu'il était nécessaire de faire au moins une expérience pour tenter le dédoublement d'un dérivé bisubstitué ortho ou méta, les dérivés para étant symétriques.

J'ai choisi l'orthotoluidine qui est liquide, dont je donne la formule dans l'hypothèse prismatique seulement. On constate facilement par l'examen de la *fig.* 7 que ce corps n'est pas superposable à son image.

Fig. 7.



J'ai donné (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVIII, p. 98) une courte description de cette expérience. La culture qui avait été déclarée impossible a réussi très péniblement; elle a été prolongée pendant plusieurs mois. La liqueur très colorée n'a pu être observée directement, mais dans ces corps très stables il n'y a pas de racémisation à

craindre; j'ai donc mis la base en liberté et j'ai constaté sur l'orthotoluidine rectifiée que le pouvoir est absolument nul, confirmant une fois de plus l'hypothèse de Kékulé.

STATIQUE MOLÉCULAIRE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

J'ai déjà suffisamment insisté sur ce point que le nombre des isomères et les propriétés optiques de la molécule, qui sont les points importants de la Stéréochimie, dépendent de sa forme géométrique; c'est ce qui fait que l'on a pu se contenter d'étudier d'abord la partie géométrique de la Chimie dans l'espace et élucider ainsi les principales questions de la Stéréochimie. Examinons maintenant où en est la question de la statique moléculaire; que savons-nous sur la nature des forces qui contribuent à empêcher les éléments de la molécule de s'intervertir, et en particulier à maintenir en place les quatre atomes ou groupes monovalents, unis à un atome de carbone?

L'existence d'une force attractive qui n'est autre que l'affinité est hors de doute; tout le monde de même admet que les atomes ne sont pas en contact, qu'à une certaine distance l'attraction cesse et qu'il se manifeste une force répulsive qui augmente très rapidement quand les atomes se rapprochent davantage.

Les divergences ne se produisent que sur le mode d'action de ces forces que l'on conçoit de deux manières très différentes :

1° Les uns admettent que des forces de ce genre ne s'exercent qu'entre le carbone et les quatre atomes ou groupes qui l'entourent, tandis que ceux-ci n'agissent pas les uns sur les autres. Si ces forces agissaient seules, la position de ces quatre atomes ou groupes serait quelconque et la molécule serait à l'état de chaos; or, l'existence du pouvoir rotatoire dans la série grasse et celle des isomères des séries éthylénique et aromatique démontre qu'il n'en est pas ainsi; on a donc été amené à admettre l'hypothèse des quatre pôles.

L'atome est alors conçu comme une sphère magnétique avec quatre

pôles de même nom, situés aux quatre sommets du tétraèdre régulier inscrit; ces forces fixeraient les radicaux monovalents à ces sommets.

2° Les autres, tout en reconnaissant que l'affinité du carbone dans la molécule joue le rôle principal et groupe les atomes de la manière indiquée dans les formules, admettent que les quatre atomes ou groupes monovalents ne réagissent pas uniquement sur le carbone, mais conservent la faculté d'agir les uns sur les autres ([1]).

Essai sur la statique des corps saturés.

Sans entrer dans ces hypothèses de pôles, il m'a paru utile de rechercher si le jeu de forces, uniquement fonctions des distances, s'exerçant entre les quatre atomes ou groupes d'atomes unis au carbone ne suffit pas à maintenir fixe leur position relative. Dans un travail intitulé : *Conditions d'équilibre des composés saturés du carbone* (*Bulletin de la Société chimique*, p. 244; 1890), j'ai montré que, pour expliquer l'équilibre de la molécule, il suffit d'admettre que les forces qui régissaient les quatre atomes ou groupes d'atomes monovalents avant leur combinaison avec le carbone subsistent partiellement après la combinaison; autrement dit, si ces quatre atomes s'attirent de loin et se repoussent de près, l'effet de ces forces pourra empêcher les permutations de se produire ([2]).

([1]) L'existence de deux ou de quatre points d'attraction n'est pas en contradiction avec celle des forces de ce genre, qu'on peut appeler *résiduelles;* c'est la combinaison de l'hypothèse des quatre pôles et d'une certaine affinité résiduelle qui a donné lieu à la doctrine de la position favorisée de M. Wislicenus. Ce savant admet que l'équilibre de la molécule est dû principalement aux forces polaires issues du carbone : l'affinité résiduelle s'exerçant entre les groupes monovalents interviendrait seulement pour empêcher les liaisons d'être mobiles.

Rappelons pour mémoire que, dans un article : *Théorie atomique*, publié dans le premier supplément de son *Dictionnaire de Chimie*, Ad. Würtz adopte les idées de S.-William Thomson et de Helmholtz sur l'atome tourbillon : c'est peut-être la conception la plus rationnelle de l'atome; dans cette idée, l'atome tourbillonnaire serait doué de deux pôles.

([2]) On peut représenter l'atome et sa force répulsive par un ballon en caoutchouc, on aura une image presque complète d'une molécule telle que $C\,Br^4$, par

Lorsque le carbone est uni à quatre atomes égaux, j'ai fait voir qu'il y a deux solutions possibles au problème de l'équilibre : la première est le tétraèdre régulier; elle correspond au cas où il y a répulsion entre les quatre atomes monovalents.

Dans ce cas, pourvu que la force répulsive soit décroissante avec la distance, la condition

$$-F(R)\sqrt{6}+F'(R)<0$$

que doivent réaliser l'arête du tétraèdre R, la force répulsive F(R) et sa dérivée F'(R) pour que l'équilibre du tétraèdre soit stable, est toujours remplie, car les deux termes sont négatifs. Mais dans le deuxième cas, celui où il y a attraction, cette condition ne sera pas satisfaite en général et l'équilibre tétraédrique ne pourra plus subsister; il se produira donc un rapprochement entre les atomes unis au carbone qui formeront un losange sphérique.

Le losange sphérique ayant deux plans de symétrie, la conclusion pratique est qu'on peut s'attendre à trouver des corps orthorhombiques de la formule CR^4; c'est justement cette forme orthorhombique que j'ai signalée pour le perbromure et le periodure de carbone ([1]).

Il faut remarquer que si la forme de losange sphérique de la molé-

---

exemple, en attachant ensemble les ficelles de quatre ballons identiques, à égale distance, par un seul nœud. Si l'on choisit convenablement la distance au point central, il y aura un certain flottement entre les ballons, sans toutefois qu'ils puissent s'intervertir entre eux; à ce moment, une force tendant à les rapprocher les disposera en un losange sphérique : c'est l'équilibre dans le cas de forces attractives. Si l'on gonfle les ballons suffisamment pour qu'il n'y ait plus de flottement, les ballons se repoussant l'un l'autre reproduiront le cas d'équilibre répulsif et leurs centres formeront un tétraèdre régulier. Un accroissement de grandeur de l'un d'eux donnera une idée de la déformation due à une substitution.

([1]) Les mesures que j'ai pu faire sur un petit cristal très net, que je dois à l'obligeance de M. Moissan, établissent avec certitude que le periodure n'est *pas cubique;* quoique les angles ne diffèrent que d'un degré environ de ceux de l'octaèdre régulier, deux d'entre eux sont très voisins de l'égalité; j'ai admis néanmoins la forme orthorhombique par analogie avec le perbromure de carbone, sur lequel j'ai pu observer l'existence de deux axes optiques.

cule CBr^4 était *invariable*, on pourrait substituer un atome d'hydrogène à un sommet aigu ou obtus, ce qui donnerait deux bromoformes différents; mais il n'en sera pas de même si la molécule est un système déformable, car il se produira un équilibre nouveau dû à l'action des forces nouvelles. L'affinité considérable de l'hydrogène pour le brome permet de supposer que l'équilibre est répulsif pour ce composé qui n'est autre que le bromoforme; on prévoit alors qu'il appartiendra à la symétrie hexagonale. J'ai observé en effet, pendant les froids de l'hiver, que le bromoforme est à un seul axe optique et qu'il est hexagonal comme l'iodoforme.

Si l'on admet que la forme de l'iodure CI^4 est le tétraèdre régulier, le sesqui-iodure de carbone $CI^3 - CI^3$, formé de deux pyramides isoscèles, doit être hexagonal et il l'est en effet; mais le sesqui-bromure devrait l'être également; or il est orthorhombique, ce qui constitue une anomalie. Au contraire cette forme peut s'expliquer si le sesqui-bromure dérive du perbromure en losange.

Je n'ai jamais considéré que cette théorie puisse fournir la clef de tous les phénomènes de formation des cristaux, attendu que le mode d'accouplement des molécules chimiques qui forment la molécule cristalline reste toujours inconnu, mais néanmoins elle fait comprendre pourquoi *la forme cristalline de certains corps est en désaccord avec l'hypothèse tétraédrique*.

Un second avantage de ma théorie de l'équilibre statique découle du raisonnement suivant: on a vu que les formes d'équilibre dues à des forces répulsives sont simples et dérivent du tétraèdre régulier, tandis que celles dues aux forces attractives sont plus compliquées; or, à mesure que l'on chauffe un corps, les mouvements des atomes augmentent et il est logique d'admettre que les atomes extérieurs de la molécule, exposés davantage aux chocs, vibrent plus fortement: par conséquent leur sphère d'action répulsive doit augmenter plus vite que celle de l'atome central. Il résulte de là que, par l'action de la chaleur, la molécule doit tendre à l'équilibre répulsif et sa forme cristalline à se simplifier. Or, M. Lehmann a précisément décrit une forme cubique du bromure de carbone qui se produit quand on le chauffe; j'ai cru devoir vérifier ce fait et j'ai constaté, en effet, que le cristal chauffé vers 100° perd graduellement sa double réfraction. Le phénomène de la

simplification des formes cristallines à chaud est très général, et les considérations ci-dessus énoncées s'appliquent aussi aux corps non carbonés; nous avons donc l'explication d'un grand nombre de cas de *dimorphismes* qu'on observe lorsqu'on chauffe les cristaux.

Remarquons en dernier lieu que l'existence de forces résiduelles attractives peut coïncider avec celle des pôles; on aurait dans ce cas une solution du problème de l'équilibre différente du tétraèdre régulier, pourvu que l'attraction résiduelle des atomes monovalents domine l'effet des pôles. Par contre l'influence des pôles pourra rendre plus compliquées les deux formes d'équilibre et même en faire naître une troisième.

DISCUSSION

DE LA

THÉORIE DES CHANGEMENTS DE SIGNE DE M. GUYE.

On a présenté quelquefois, comme des preuves de l'inexactitude de mes vues, les exceptions à la loi du changement de signe du pouvoir rotatoire formulée par M. Guye, alors que mes idées personnelles sur l'équilibre moléculaire permettaient d'en prévoir quelques-unes. Je suis donc amené à discuter à fond cette théorie qui n'est pas mienne.

Le raisonnement de M. Guye est le suivant; il admet :

1° Que l'action optique d'un atome est proportionnelle à son poids atomique ([1]);

([1]) Sur ce point je serais disposé à admettre plutôt que l'action optique est proportionnelle à l'indice de réfraction, ou à la constante de réfraction

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{D}$$

(n = indice de réfraction, M poids moléculaire, D densité); mais, comme ces quantités sont grossièrement proportionnelles au poids atomique, on peut accepter cette donnée comme première approximation.

2° Que la forme fondamentale des corps saturés est le tétraèdre régulier;

3° Que les groupes monovalents sont mobiles autour des lignes qui joignent le centre du tétraèdre à ses sommets.

S'appuyant sur ces trois postulats, M. Guye conclut avec rigueur que le changement de signe doit se produire chaque fois que *le poids de l'un des groupes du carbone asymétrique, d'abord inférieur au poids d'un autre groupe, lui devient supérieur*. Ici, comme ailleurs, le succès ou l'insuccès de la théorie devra se reporter sur les hypothèses employées, et comme la première est peu contestable, s'il y a des exceptions à la loi des changements de signe, il faudra conclure soit à ce que le tétraèdre n'est pas régulier, soit à ce que les liaisons monovalentes ne sont pas mobiles, choses qui peuvent même coïncider. Les idées de M. Guye se vérifiaient sur un certain nombre de corps et les anomalies qu'il avait signalées lui-même se produisaient quand les radicaux étaient voisins de l'égalité de poids.

EXPÉRIENCES PERSONNELLES.

Partant de l'idée exposée au Chapitre *Statique moléculaire*, qu'une affinité résiduelle très puissante s'exerce entre les atomes d'hydrogène et ceux de chlore, brome, etc., j'ai pensé qu'il devrait se produire une forte déformation de la molécule lorsqu'un atome de chlore vient se combiner au carbone asymétrique et, par conséquent, que des anomalies à la loi de M. Guye apparaîtraient dans les corps chlorés. J'ai donc entrepris la préparation d'une série d'éthers chlorhydriques et d'éthers à acides gras de corps actifs possédant l'oxhydrile attaché au carbone asymétrique (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IX, p. 674).

Les résultats dépassèrent mon attente : lorsque le changement de signe se produisait dans les éthers chlorhydriques et iodhydriques, il était constant dans toute la série et indépendant du rapport entre le poids atomique des éléments introduits (chlore ou iode) avec celui des autres radicaux liés au carbone asymétrique. Le même fait s'est produit avec les éthers des acides gras.

On remarquera ce fait singulier que les éthers haloïques et gras de

la monochlorhydrine du glycol propylénique se comportent exactement à l'inverse des corps non chlorés inscrits au-dessus, ce qui est dû probablement au chlore déjà présent dans la monochlorhydrine; mais les changements de signe de ces éthers sont également indépendants du poids du radical substitué.

	Corps primitif.	Signes du pouvoir rotatoire des éthers: chlorhydrique.	iodhydrique.	acétique.	propionique.	butyrique.
Alcools secondaires normaux. Butylique $C^2H^5 - H.C(OH) - CH^3$.	—	+	+			—
Amylique $C^3H^7 - H.C(OH) - CH^3$.	—	+	+	—	—	—
Hexylique(1) $C^3H^7 - H.C(OH) - CH^3$.	+	—	—			
Heptylique $C^5H^{11} - H.C(OH) - CH^3$.	+	—	—			+
Lactate de méthyle $CH^3 - H.C(OH) - CO.O - CH^3$.	—			—		—
Tartrate d'éthyle................................	+	—				
Monochlorhydrine propylénique (2) $CH^3 - H.C(OH) - CH^2Cl$......	—	—		+		+

(1) On a encore préparé l'éther bromhydrique de la monochlorhydrine qui est lévogyre comme l'éther chlorhydrique et l'éther chloracétique qui est dextrogyre comme l'éther acétique; le chlore de l'acide chloracétique ne paraît pas avoir d'influence.

(2) En collaboration avec A. Combes.

Dans le cours de ce travail j'ai rencontré en outre un nouveau corps dont l'activité optique varie avec la température : c'est le lactate de méthyle.

Question de l'éther isobutylamylique.

Bulletin de la Société chimique, 3e série, t. IX, p. 674.

Dans un Mémoire publié il y a quelques années, M. Colson indiquait que cet éther possède un pouvoir dextrogyre constant vers 100° diminuant rapidement à la température ordinaire et devenant négatif à — 42°. Je n'aurais pas eu l'idée de contrôler ces faits si l'auteur lui-même n'avait indiqué que, dans toute la série des éthers amyliques,

ce changement de signe n'a lieu que pour le terme isobutylique; or, en général, l'activité optique varie très régulièrement dans les séries. J'ai préparé cet éther par la réaction de l'iodure d'amyle actif sur l'alcool isobutylique sodé; obtenu ainsi, il ne pouvait pas contenir d'alcool amylique, à la présence duquel j'attribuais les anomalies signalées par M. Colson. J'ai constaté, en effet, que sur le corps ainsi préparé le changement de signe n'a pas lieu; de ce fait toutes les déductions qu'en tire l'auteur disparaissent ([1]).

Par contre les autres faits énoncés par l'auteur sont exacts, en particulier les grandes variations que la chaleur produit sur le pouvoir rotatoire des éthers amyliques.

Néanmoins ces éthers ne se distingueraient en rien des autres corps à pouvoir rotatoire variable si M. Ramsay n'avait démontré, par sa méthode fondée sur la capillarité (en employant l'échantillon même que j'avais préparé), que, au-dessous de 0°, la molécule d'éther à l'état liquide est simple, c'est-à-dire non polymérisée. Ce fait donnait une valeur apparente à l'argumentation suivante :

« Le pouvoir rotatoire varie, la forme de la molécule est invariable : il n'y a donc aucun rapport entre l'activité optique et la forme de la molécule. »

Le but de mon Mémoire de 1890 sur l'équilibre des composés saturés était précisément de montrer que la molécule est un système à déformation, et que les changements produits par la chaleur dans les formes cristallines sont le résultat d'un changement dans la forme d'équilibre; or, si ces déformations se faisaient dans des corps actifs, elles auraient certainement pour effet de produire des variations anormales du pouvoir rotatoire, il y a donc là plutôt une confirmation de ma façon de concevoir l'équilibre statique de la molécule. Quant au fait que le pouvoir rotatoire de l'éther devient constant vers 100°, il s'expliquera ainsi : ou bien la variation du pouvoir rotatoire est due à une déformation de la molécule et alors elle atteindra forcément une limite; ou bien cette variation est due à ce que le radical isobu-

---

([1]) Par erreur d'impression mon Mémoire porte $-34'$ au lieu de $+34'$, pour le pouvoir à $-42°$.

tylique, qui occupait à froid (¹) la position favorisée suivant les idées de M. Wislicenus, a retrouvé sa mobilité à chaud et, une fois cette mobilité parfaite atteinte, les variations de l'activité optique cesseront; nous ne savons pas actuellement distinguer entre ces deux cas. Enfin, ce qui prouve bien que l'activité optique est en rapport avec la constitution matérielle, ce sont les observations que j'ai faites sur les densités de l'éther en question et qui prouvent que la molécule subit une dilatation exceptionnellement grande *justement dans la limite de température* où le pouvoir rotatoire varie.

La loi de M. Guye se vérifie au contraire sur les premiers termes de la série des éthers tartriques; M. Colson a signalé à tort comme anomalie le fait qu'on observe une rotation dans le même sens pour l'acide diacétyltartrique et pour plusieurs de ses sels; on sait, en effet, que le pouvoir rotatoire des sels dissous est indépendant de la base unie à l'acide actif. Cette dernière observation, établie par de nombreux Mémoires, résolvait d'avance les difficultés que l'auteur croyait rencontrer. Je l'ai vérifiée sur l'acide tartrique, la diamylamine et la cinchonine (inédit).

La discussion sur la formule prismatique de l'acide tartrique n'a pas de rapports directs avec les changements de signe; elle démontre que l'auteur ne connaissait pas la théorie de la liaison mobile qui date d'avant 1870. Il admet à tort également que les formules de M. Guye s'appliquent aux corps cycliques.

Quant à l'inosite, elle renferme *six carbones* asymétriques *visibles sur la formule* et susceptibles de devenir asymétriques lorsque les oxhydriles sont placés en cis ou trans dans certaines conditions, par exemple les nos 1, 2 et 4, en cis comme dans la figure

$$\begin{array}{cccccc} OH & OH & H & OH & H & H \\ C - & C - & C - & C - & C - & C \\ H & H & OH & H & OH & OH \end{array}$$

(¹) J'ai caractérisé cette cessation des mouvements à l'intérieur de la molécule en disant qu'il y a congélation interne; c'est sur cette expression que l'auteur me reprend : c'est une querelle de mots.

STÉRÉOCHIMIE DE L'AZOTE.

GÉNÉRALITÉS.

J'ai déjà fait ressortir qu'il n'était ni évident ni nécessaire *a priori* que les atomes d'une molécule conservent vis-à-vis les uns des autres des positions stables. L'instabilité peut être complète ou partielle; dans le premier cas il n'y aura ni isoméries, ni pouvoir rotatoire; dans le second, l'un des isomères seulement étant stable, les atomes y conserveront leurs positions relatives et l'activité optique pourra se manifester; mais nous prévoyons qu'elle sera très fugace; ce cas paraît être réalisé par quelques rares dérivés azotés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Expériences destinées à rechercher s'il y a des isoméries dans les corps azotés.

Divers savants ont signalé des cas d'isomérie, mais, ou bien elles sont de l'ordre d'instabilité du dimorphisme, ou bien les phénomènes sont dus à une matière étrangère.

J'ai montré que la triéthylbenzylamine se trouve dans ce dernier cas (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IV, p. 104; 1891).

On observait bien, suivant le mode de préparation (1° triéthylamine et chlorure de benzyle, 2° diéthylbenzylamine et iodure d'éthyle), des différences dans les chloroplatinates, et du sel obtenu dans le second mode de préparation on séparait des cristaux d'une nouvelle sorte; mais, ayant recueilli assez de ce sel pour faire un dosage de platine, j'ai constaté qu'il ne concordait pas avec la formule de la triéthylbenzylamine : il n'y avait là qu'une matière étrangère.

Pour le cas de la triméthylisobutylamine, il y a certainement dans le chloroplatinate deux formes cristallines différentes, mais leur stabilité est faible (*Comptes rendus*, t. CX, p. 144). Enfin, j'ai étudié un cas

curieux d'isomérie ou de dimorphisme sur le chloroplatinate de diméthylamine (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 313; 1893).

La seconde forme de ce sel a été découverte par M. Vincent, mais on ne savait pas la reproduire; j'ai montré que l'addition d'une quantité, même assez faible, de chloroplatinate de diisobutylamine suffit pour opérer la transformation de la forme ordinaire dans la forme nouvelle. Ceci est du reste d'accord avec ce fait déjà connu qu'une même substance peut changer de forme cristalline suivant le milieu où elle est née ou sous l'action des impuretés qui l'accompagnent. J'ai montré que la forme nouvelle du sel de diméthylamine peut aussi se produire sous l'influence du froid, le point critique étant vers 10°. Mais néanmoins, quand on dissout ce sel nouveau *sans le chauffer*, on peut porter le cristallisoir à 30°, température à laquelle on ne devrait obtenir que la forme ordinaire, et pendant la première semaine *on obtient encore la forme nouvelle*. Or, si la forme du cristal est due au mode d'accouplement, on ne comprend pas que la faculté de former ce genre d'accouplement se conserve dans la molécule dissoute; il y a donc lieu d'admettre qu'on est en présence d'un cas d'isomérie très instable.

Création du pouvoir rotatoire dans les dérivés du chlorure ammonique.

Comptes rendus, t. CXII; 1891.

Les chances de créer le pouvoir rotatoire se rencontrent surtout dans les composés quadrisubstitués; j'ai donc d'abord soumis à l'action des moisissures le chlorhydrate de méthyléthylpropylamine qui renferme quatre radicaux si l'on compte l'hydrogène. Quoique la culture fût facile et prospère, le pouvoir s'est trouvé nul. Partant alors de l'idée que le point de racémisation devait s'élever à mesure que les radicaux substitués sont plus riches en carbone, j'ai préparé le chlorure d'isobutyle, propyle, éthyle et méthyle ammonium. En désignant chaque radical par son initiale, ce qui abrège l'écriture, cette base s'écrit B_iPEM. Je l'ai préparée en partant de l'isobutylamine commerciale traitée par l'iodure de propyle; elle donne l'isobutylpropylamine B_iP qui, éthylée, fournit la base B_iPE; celle-ci est alors méthylée et

donne l'iodure d'une base non volatile

$$IAz\begin{cases} B_i \\ P \\ E \\ M \end{cases}.$$

Cet iodure a été traité d'abord par le chlorure de plomb et l'acide chlorhydrique, ensuite par le chlorure d'argent; ces traitements paraissent influer sur la facilité de la culture, probablement en détruisant quelque substance accessoire toxique; leur but était de remplacer l'iode par le chlore.

J'ai obtenu un pouvoir rotatoire considérable, mais d'une instabilité excessive; la base se racémise dans tous les chlorures doubles, chloromercurates, chloraurates, chloroplatinates, dans le sulfate et même en présence de l'acide chlorhydrique concentré.

La seule transformation qui n'enlève pas l'activité de cette base est celle qui consiste à préparer son acétate par l'acétate d'argent.

TENTATIVES DE DÉDOUBLEMENT SUR D'AUTRES BASES.

Sachant que les dérivés du carbone lié à deux radicaux égaux deviennent inactifs, j'ai soumis à l'expérience des sels d'ammonium quaternaires, possédant deux radicaux égaux, en particulier

$$B_iP^2M,\quad B_iPE^2,\quad B_iPM^2;$$

ces sels n'ont fourni que des pouvoirs rotatoires nuls ou trop faibles. Pour tous ces résultats je dirai, une fois pour toutes, que je fais les réserves habituelles aux expériences négatives; ainsi, j'avais autrefois cultivé des moisissures sur l'acide lactique, mais comme je n'avais obtenu qu'un pouvoir de quelques minutes, et que j'ai pour principe de ne pas accepter des résultats trop faibles, je n'ai pas publié cette observation, et cependant l'acide lactique a été dédoublé!

J'ai encore préparé, par l'action de la monochlorhydrine du glycol, sur les bases B_iPE et EPM, les chlorures des cholines de la forme

$$Cl-Az\begin{cases} CH^2-CH^2-OH \\ B_i \\ P \\ E \end{cases}.$$

Sur ces cholines la culture réussissait assez bien et n'a pas fourni de pouvoir rotatoire notable.

Je me suis ensuite occupé de dédoubler des bases plus élevées en m'adressant au radical de l'alcool octylique; j'ai obtenu la base quaternaire B_tPOM absolument rebelle à la culture. Comme la toxicité des corps organiques d'une même série croît avec la teneur en carbone, je pouvais espérer de ce fait réussir mieux avec des bases moins riches en carbone.

J'ai donc préparé des bases dérivées de l'alcool amylique inactif, B_tPEA et EPAM; j'ai pu faire sur leur chlorure un commencement de culture, mais qui correspondait à peine à la quantité d'extrait Liebig ajouté; ensuite la moisissure périssait et, malgré une nouvelle addition d'extrait de viande, on n'obtenait plus qu'une culture encore plus pauvre que précédemment. J'avais abandonné ces recherches, mais récemment j'ai remarqué qu'un traitement au charbon animal, qui devait absorber les toxines formées, permet de renouveler la culture et de la continuer quoique très péniblement; l'expérience se poursuit encore.

CRISTALLOGRAPHIE.

GÉNÉRALITÉS.

On ne peut pas demander à la Stéréochimie de prévoir dès à présent les formes cristallines des corps carbonés, attendu que nous ignorons le mode d'accouplement des molécules; par contre il est nécessaire de réfuter les objections d'ordre cristallographique faites à un de ces principes fondamentaux, à savoir la relation entre la dissymétrie moléculaire et le pouvoir rotatoire.

Je dois faire observer préalablement que je ne me suis servi que de la formule directe de Pasteur : « Tout corps dont le cristal possède des facettes dissymétriques permanentes après recristallisation est optiquement actif », et que je ne me suis pas servi de la réciproque, qui est seule attaquée : « Tout corps optiquement actif montre des facettes dissymétriques sur son cristal ».

M. Walden (*Berichte*, 1897, p. 98) expose le raisonnement suivant :

1° Une molécule dissymétrique n'étant pas superposable à son image ne peut former un cristal ayant un plan de symétrie que si le réseau est construit par retournement de tranches (escaliers dextrorsum et sinistrorsum);

2° Un réseau à retournements doit forcément donner des facettes dissymétriques;

3° Les corps de la série camphorique, dissymétriques puisqu'ils sont actifs, ne peuvent former des cristaux doués de plans de symétrie que si leur réseau est à retournement, et par conséquent ils devraient posséder des facettes dissymétriques.

Or ces facettes manquent; ceci constitue la contradiction signalée par M. Walden.

M. Traube a répondu avec raison que l'apparition de facettes était aléatoire et que le réseau peut très bien appartenir aux systèmes à retournements, sans que les facettes hémiédriques se produisent.

On a voulu voir ensuite une contradiction entre ce fait que le tartrate de rubidium préparé avec l'acide dextrogyre fournit un cristal hexagonal lévogyre. Or, les calculs mêmes de M. Sarrau ont montré que le pouvoir rotatoire du cristal dépendait du sens de retournement des tranches, c'est-à-dire de la disposition dextrorsum ou sinistrorsum de l'escalier. Nous n'avons aucun moyen de prévoir le sens de la spire. Tout ce que l'on peut prédire c'est que, si le cristal de l'acide droit est lévogyre, celui de l'acide gauche doit être dextrogyre, et c'est ce qui arrive.

Un autre ordre de faits a été invoqué ; dans certains corps actifs, l'isomère dextrogyre ne serait pas doué des mêmes propriétés que le lévogyre : ils ne seraient donc pas symétriques l'un de l'autre. On a cité le goût différent des asparagines droites et gauches de M. Piotti; mais l'organe du goût étant composé lui-même de matières actives et dissymétriques par conséquent, il n'y a aucune contradiction à ce que cet organe soit affecté différemment par les isomères droits et gauches. Les autres arguments invoqués sont que, parmi les deux tartrates d'ammoniaque, dimorphes tous les deux, l'isomère droit forme des cristaux orthorhombiques plus facilement que le gauche, et que l'acide aspartique droit cristallise plus facilement que le gauche.

Ce sont là de très petites différences et on les signale seulement

sur un seul terme de la série tandis que *sur* tous les autres on ne les retrouve pas; il est au moins très probable qu'elles sont dues à de faibles impuretés, car le fait qu'une impureté peut persister après plusieurs cristallisations est hors de doute. En dernier lieu M. Walden cite les différences d'ordre cristallin observées par M. Grattarola (*Zeitschrift f. Cristallographie*, t. XX, p. 619) sur les asparagines droites et gauches; j'ai recherché les chiffres que je crois devoir citer :

Asparagine gauche.......... $a:b:c = 0,4735:1:0,8275$
» droite........... $a:b:c = 0,4732:1:0,8349$

Ces différences sont voisines des limites d'erreur des mesures et inférieures aux imperfections que l'on peut rencontrer dans un cristal; elles correspondent à des différences angulaires de 15'; c'est trop peu pour justifier une conclusion aussi importante.

TRAVAUX PERSONNELS.

Lorsque j'ai entrepris l'étude des chloroplatinates des amines bisubstituées je ne pouvais avoir la prétention de prévoir la forme de cristaux ayant une formule aussi compliquée; mais cette série avait l'avantage de présenter des sels très beaux, tous mesurables, et dont la forme varie sensiblement lorsque l'un des radicaux substitués dans l'ammoniaque change. Par contre on n'observe presque aucune variation intéressante lorsque l'on remplace le chlore par le brome, le platine par l'iridium ou l'étain : il n'y avait donc pas intérêt à faire tous ces dérivés. Je me posais les questions suivantes :

1° La différence entre les cristaux de cette famille, qui sont tantôt ortho, tantôt clinorhombiques, est-elle ou non due à des différences dans la constitution du réseau ou dans celle de l'ammonium?

2° Au moment où la forme change dans cette série, y a-t-il des cas de dimorphisme.

En outre, je désirais dresser le tableau général de cette famille qui paraissait offrir déjà plusieurs singularités.

Pour répondre à la première question, j'ai pensé qu'en préparant les chloraurates on retrouverait les changements de formes cristallines observées dans les chloroplatinates *si elles étaient dues à des différences de constitution dans l'ammonium.* J'ai poussé l'étude des chlorau-

rates assez loin pour constater qu'il n'y a presque aucun parallélisme. En effet, parmi les sels d'or, le bromaurate M^2 [1] est en série avec les chloraurates ME et E^2 [2] ce qui veut dire que les cristaux sont du même système et ont une complète analogie dans leurs facettes, Or, dans les chloroplatinates, aucune des formes du sel M^2 qui est dimorphe ne peut être considérée comme étant en série avec les sels ME et E^2 qui sont eux-mêmes différents entre eux. Ayant encore constaté plusieurs autres différences essentielles entre les deux séries, j'ai conclu à la construction variable du réseau.

Pour répondre à la deuxième question, j'ai examiné avec soin les cristaux placés à la limite de séparation des sels clino et orthorhombiques, mais je n'ai pas rencontré de nouveaux cas de dimorphisme. J'ai de plus préparé un certain nombre de bromoplatinates, chloriridates et chlorostannates, qui sont en général semblables aux chloroplatinates correspondants; un seul sel, le bromoplatinate de P^2, diffère de son chloroplatinate, de plus il prend, à chaud, une autre forme trop instable pour être mesurée.

J'ai publié (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 351; 1897) les mesures des formes cristallines de toute la série des combinaisons deux à deux des radicaux alcooliques, depuis le méthyle jusqu'à l'isobutyle. Je n'ai préparé que quelques dérivés des alcools butylique normal, butylique secondaire et amylique actifs; tous ces sels sont nouveaux, sauf M^2, E^2, P^2, et ME. Le Tableau suivant, à deux entrées, que je n'ai pu insérer faute de place, est très propre à donner une vue d'ensemble sur l'allure générale de la famille. Je désigne par O les cristaux orthorhombiques appartenant à la classe IV de Mallard, c'est-à-dire, dont les rapports d'axe sont voisins de

$$a:b:c=\frac{1}{\sqrt{3}}:1:\sqrt{\frac{2}{3}}.$$

---

(1) J'ai reconnu que ce sel est orthorhombique tandis que le chloraurate est décrit comme clinorhombique.

(2) J'emploie de nouveau la notation abrégée, qui consiste à désigner chaque base par les initiales des radicaux qui la composent, de sorte que M, E, P, P_i, B_n, B_i, B_s, A indiquent les radicaux méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, butylique normal, isobutylique, butylique secondaire, amylique actif.

La lettre C désigne un groupe clinorhombique très homogène ayant pour type le chloroplatinate de dipropylamine P². Par un choix naturel des axes, ces cristaux rentrent dans la classe I de Mallard, c'est-à-dire que l'inclinaison axiale est voisine de 90° et que les axes sont très près d'être égaux.

Entre ces deux groupes on trouve d'abord les trois cristaux clinorhombiques K du groupe de la diéthylamine; ils se rattachent, mais moins franchement à la classe IV; ensuite les cristaux orthorhombiques Ω tous différents entre eux et qui sauf M² n'ont pas d'analogies cubiques bien accusées.

Entre les groupes C et O la différence parait tellement grande que les cristaux K et Ω placés à la limite n'étant plus capables d'adopter les formes C et O prennent des formes spéciales qui constituent un gradin intermédiaire.

L'existence d'un groupe de ce genre, aussi considérable et formé de termes si différents entre eux, donne un caractère nouveau et inattendu à cette famille.

En suivant la colonne éthyle horizontale et la ligne propyle verticale on trouvera la lettre O indiquant la forme du chloroplatinate d'éthylpropylamine. Le Tableau étant symétrique par rapport à la diagonale, on n'a pas rempli la seconde moitié pour plus de clarté.

	MÉTHYLE.	ÉTHYLE.	ISOPROPYLE.	PROPYLE.	ISOBUTYLE.	AMYLE.
Méthyle...	ΩO	Ω	Ω	O	O	O?
Éthyle....		K	K	O	Ω	C
Isopropyle.			K	C	C	
Propyle...				C	C	
Isobutyle..					C	

SELS DOUBLES.

Parmi les associations cristallines de deux chloroplatinates, j'avais déjà signalé en 1890 (*Bulletin de la Société chimique*) les sels $E^3 + P^3$, $M^2 + M^2P$ et une association quaternaire d'une molécule de E avec trois de EP. Dans l'intérieur de la famille des chloroplatinates d'amines secondaires, j'ai cherché surtout à obtenir des sels doubles avec les termes cristallisant différemment pour voir où ils viendraient se placer. Par exemple, lorsque M^2 cristallise avec ME, c'est ce dernier sel qui imprime sa forme au sel double. Le sel de diméthylamine paraît, comme celui d'éthylamine, étonnamment propre à fournir des sels doubles; il se combine à presque tous les sels voisins de P^2 (le groupe K excepté), mais j'ai remarqué que les cristaux $M^2 + EP$, $M^2 + PB_i$ sont moins beaux et à faces courbes; il y a visiblement un seul terme P^2 qui donne le sel double le plus parfait : $M^2 + P^2$. Ce dernier sel double ne prend pas place dans le Tableau sur la ligne des termes composants, mais il va se mettre au milieu du groupe O à côté de MP et possède presque les rapports axiaux théoriques du groupe. La combinaison $M^2 + EA$ conserve l'hémiédrie du composant EA; ce cristal légèrement clinorhombique a cela de particulier que les faces courbes ne se produisent que d'un côté; c'est là une véritable hémitropie que je n'ai rencontrée que sur ce terme. Les autres sels doubles actifs $ME + EA$, $M^2 + EB_s$, $M^2 + MA$ ne sont pas mesurables; j'espère néanmoins pouvoir décrire quelques autres sels doubles actifs appartenant à d'autres familles.

Recherches sur les sels de la forme M^3X.

On peut caractériser un radical alcoolique X par le chloroplatinate de n'importe quelle base qui en dérive, mais la base qui donne les meilleurs résultats est celle que l'on obtient par l'action de l'iodure XI sur la triméthylamine, substance que l'on peut se procurer dans le commerce; on a ainsi l'avantage de ne produire qu'une base unique et fixe, de sorte que, si l'on chasse l'excès de triméthylamine par la baryte, on obtiendra un seul chloroplatinate M^3X. Avec 1gr d'iodure et même moins, on pourra préparer un sel caractérisable par la densité

et la forme cristalline. J'ai observé que cette méthode est surtout avantageuse pour caractériser les alcools normaux qui donnent des sels cubiques jusqu'au terme butylique et même au delà fournissent encore de petits octaèdres voisins du système cubique; tous ces sels normaux ont une tendance à cristalliser séparément qui permet de les reconnaître dans les mélanges. Au contraire, les sels M^3X formés par les radicaux à chaînes latérales, très beaux quand ils sont purs, forment souvent entre eux des cristaux mixtes.

J'ai déjà cité une application de cette méthode à l'étude des alcools produits par la racémisation de l'alcool amylique actif, et j'ai pu signaler parmi eux, outre les isomères droits et gauches, l'alcool normal dû à une transposition du carbone.

J'ai encore appliqué ce procédé à l'examen de l'alcool butylique obtenu par l'action du bacille de Fitz sur la glycérine et j'ai reconnu qu'il ne renfermait que l'alcool butylique normal pur; au contraire, les alcools produits aux dépens de l'amidon par M. Béchamp, qui employait comme ferment la craie de Sens, renferment à la fois les isomères à chaîne normale et ceux à chaîne latérale : ils ne peuvent donc être utilisés en Chimie comme corps unique (inédit).

En dernier lieu, je signalerai le terme triméthylamylique actif (orthorhombique), qui est le plus bel exemple d'hémiédrie que j'aie rencontré parmi les dérivés de l'alcool actif, le sommet entier étant formé par un biseau hémièdre.

Amines ternaires. — J'ai commencé l'étude des chloroplatinates des amines ternaires en me bornant aux radicaux méthyle, éthyle et propyle. Les sels sont préparés, mais les calculs restent à faire. Je puis indiquer quelques résultats, néanmoins. Lorsque, sur le Tableau des amines secondaires, on marche sur la ligne supérieure du terme initial M^2 vers MB_i, on reste dans le système orthorhombique, tandis que, si l'on suit la diagonale de M^2 en allant vers P^2, on rencontre de suite un changement de forme cristalline; ce même fait se reproduit, plus accusé, dans les sels des bases ternaires; en effet, si de M^3 cubique on passe aux sels MP^2, ME^2, MEP, on reste dans le système quadratique, tandis que, si l'on passe de M^3 à E^3, on tombe dans le système clinorhombique et avec P^3 dans le triclinique.

Dans les sels ternaires on trouve, à la limite du groupe quadratique dont il vient d'être question, un cristal EP^2 très voisin de la forme quadratique dont les anneaux optiques en forme d'ellipse accusent seuls le caractère orthorhombique ; dans les chloroplatinates binaires il n'y a pas d'exemple d'un changement de système cristallin aussi peu marqué.

On voit que, dans les sels ternaires, l'influence exercée par un atome de carbone en plus sur la forme cristalline est moindre, puisqu'on constate pour la première fois un *passage graduel* du système quadratique à l'orthorhombique.

Dissociation.

Bulletin de la Société chimique, t. XXV, p. 345.

A propos de la discussion sur la dissociation du calomel, j'ai prouvé que la lame d'or plongée dans la vapeur du calomel ne peut s'amalgamer ; mon expérience a été confirmée par M. Debray. En outre, sans employer le tube chaud et froid de Deville, j'ai opéré la dissociation du calomel en plongeant dans sa vapeur un tube d'essai mince, rempli de mercure. Le produit qui se condense sur ce tube est chargé de mercure libre ; l'expérience sous cette forme n'exige aucun appareil spécial (inédit).

OBSERVATIONS SUR DIVERS MICROBES.

Levures nouvelles.

J'ai observé sur les framboises en automne une espèce nouvelle de levure dont le pouvoir alcoolique est très faible ; je l'ai appelée *Saccharomyces Wurtzii*. J'ai aussi signalé une levure ronde formant pellicule à la surface des solutions d'éther qu'elle oxyde complètement.

Enfin, j'ai étudié les exsudations gommeuses des arbres dans le but de reconnaître si elles ne servaient pas de réceptacle aux levures ; j'ai reconnu que ces exsudations, ainsi que celles du puceron lanigère, renferment seulement des moisissures du genre Dematium que Pasteur a trouvées sur les raisins.

Vibrion de la rougeole.

Dans un très grand nombre de cas étudiés, j'ai constamment observé un vibrion de forme caractéristique qui accompagne la rougeole et s'élimine par les urines. Ce vibrion, susceptible de former des pores dans des cas particuliers et surtout quand la maladie prend des formes graves, peut persister quelquefois pendant des années sur le sujet. Il peut être cultivé, mais il ne forme plus de spores dans les cultures. Quand on injecte la culture sous la peau d'un cobaye il réapparait dans les urines avec une forme très incurvée.

CHIMIE PURE.

RECHERCHES SUR LES HYDROCARBURES.

Procédé de séparation des carbures isomériques de la série éthylénique.

Comptes rendus, t. LXXV, p. 26.

Les carbures tels que l'amylène et le butylène fournis par l'industrie, ainsi que par certaines préparations de laboratoire, sont souvent un mélange de plusieurs isomères et nous ne possédions pas de procédé pour les séparer. J'ai réussi à faire cette séparation par l'action de l'acide chlorhydrique, agissant à la température ambiante et en solution concentrée; les carbures à chaîne latérale

$$\begin{matrix} X \\ Z \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} Y \\ H \end{matrix}$$

seuls entrent en combinaison; les carbures normaux

$$\begin{matrix} X \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} Y \\ H \end{matrix}$$

restent libres; on les sépare de la combinaison chlorhydrique par une distillation fractionnée.

Procédé nouveau de préparation du butylène normal.

Comptes rendus, t. LXXXIX, p. 418; et Bulletin de la Société chimique, t. XXIX, p 306.

Une méthode nouvelle de préparation du butylène, due à M. Etart, consistait à laisser tomber l'alcool isobutylique sur le chlorure de zinc chauffé dans une bouteille à mercure. Cette méthode, dont le rendement est meilleur que celui des précédentes, fournissait néanmoins un butylène moins pur. M. Greene et moi avons appliqué à sa purification le procédé par l'acide chlorhydrique : on absorbait, dans un appareil de Wolf chargé d'acide chlorhydrique concentré, le butylène :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH^2$$

qui est le produit régulier de la réaction ; le divinyle

$$CH^3 - CH = CH - CH^3$$

restait inattaqué et se trouvait en quantité assez notable pour faire de cette opération une préparation avantageuse. Nous combinions directement ce butylène à l'acide iodhydrique fumant, ce qui fournissait l'iodure secondaire

$$CH^3 - CH^2 - CHI - CH^3,$$

corps qui m'a servi plus tard à préparer des amines.

On avait donc ainsi transformé un alcool à chaîne latérale en carbure normal; nous avons observé qu'en appliquant le même procédé à l'alcool butylique normal on ne produit pas inversement du carbure à chaîne latérale. J'ai reconnu postérieurement que la méthode de la bouteille à mercure pouvait servir à faire du propylène presque entièrement absorbable par le brome; il n'y a pas de production de triméthylène (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI; p. 49).

Synthèse de l'hexaméthylbenzine.

Bulletin de la Société chimique, t. XXXI; p. 49. — Comptes rendus, t. LXXXVII, p. 260.

En collaboration avec M. Greene, nous avons appliqué le même procédé à l'alcool méthylique; ici le produit régulier de la déshydratation

devrait être le méthylène, mais comme ce corps n'existe pas on n'obtient que des produits de condensation; nous avons recueilli en effet toute une série de carbures dont le plus remarquable est l'hexaméthylbenzine qui cristallise déjà dans le tube abducteur. Sa formule $C^6(CH^3)^6$ a été établie par l'analyse et par le point de fusion; le rendement est assez abondant.

Amylène nouveau.

Bulletin de la Société chimique, t. XXV; p. 345.

Avec l'alcool amylique actif obtenu par mon procédé j'ai préparé l'amylène

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C = CH^2,$$

corps qui n'était pas encore connu à l'état pur, quoiqu'il existât peut-être dans les produits de la décomposition de l'alcool amylique brut par le chlorure de zinc. J'en ai reconnu les propriétés et en particulier la faculté de se combiner à l'acide chlorhydrique à froid.

Sur l'isomérisation des carbures par la chaleur.

Comptes rendus, t. C, p. 1389; 1885.

En collaboration avec M. Wassermann, nous avons contrôlé et reconnu exacte une expérience de M. Bouchardat, qui avait obtenu un hydrure d'hexyle à chaîne latérale, en chauffant vers 250° l'iodure d'hexyle normal de la mannite avec l'acide iodhydrique. Ce fait était alors important, car il pouvait faire supposer que la mannite, et par conséquent les sucres, n'était pas constituée par des chaînes normales. Nous avons supposé qu'il s'était produit une transposition de carbone due à l'influence de la chaleur; pour le prouver nous avons réduit à froid l'iodure de la mannite dans un appareil à hydrogène; le carbure obtenu s'est trouvé identique à l'hydrure d'hexyle normal.

Sur l'hydrure d'amyle du pétrole d'Alsace.

Bulletin de la Société chimique, 3e série, t. III, p. 305.

En étudiant le procédé de séparation des amylènes, j'avais déjà reconnu précédemment que les amylènes *pyrogénés, fournis par décomposition des bitumes,* renferment deux sortes de produits : les uns normaux, les autres à chaînes latérales; néanmoins, en présence des isomérisations observées précédemment dans les décompositions chimiques faites à haute température, j'ai cru devoir étudier directement la composition de l'hydrure d'amyle naturel. J'ai tiré ce produit des sources que je venais de découvrir en Alsace et, après fractionnement, j'ai chloré le produit distillant entre 30° et 35°. Le corps monochloré ainsi obtenu, étant à son tour isolé des produits plus chlorés, a été traité par la potasse alcoolique à 100°. Dans ces conditions, aucune isomérisation n'est à craindre et cependant on a reconnu, par la réaction de l'acide chlorhydrique à froid, que l'amylène ainsi obtenu est un mélange de carbure normal et iso. Il résulte de là que le pétrole lui-même renferme les deux classes de carbures.

Étude sur le pétrole russe.

Comptes rendus, t. C, p. 1589; 1885.

C'est un fait connu que les pétroles de Bakou ont une constitution tout à fait différente de celle des pétroles américains; ces derniers renferment principalement des hydrures saturés tandis que les pétroles russes renferment surtout des carbures cycliques possédant deux atomes d'hydrogène en moins; ils diffèrent des corps éthyléniques en ce qu'ils ne se combinent pas au brome. Il y avait donc à se préoccuper de la question de savoir si l'on avait affaire à des dérivés de la benzine ou à des corps cycliques quelconques. Dans le premier cas l'hydrure de benzine C^6H^{12} est forcément le premier terme de ces carbures, dans le second cas il peut exister un corps cyclique

$$(CH^2)^5 = C^5H^{10}.$$

Ce corps devait se concentrer dans les parties bouillant entre 30° et 40°; j'ai donc isolé cette fraction et je l'ai comparée à la fraction 60°-70°. Or, la fraction 30°-40° était presque entièrement formée par de l'hydrure d'amyle dont elle possédait la densité, tandis que la fraction 60°-70° était bien plus lourde que l'hydrure d'hexyle et se composait surtout du carbure C^6H^{12}. Dans le pétrole russe examiné, ce terme en C^5H^{10} était donc ou absent ou très peu abondant.

J'ai indiqué aussi un procédé pour isoler et doser la quantité de pétrole américain mélangé à du pétrole russe. Ce procédé est fondé sur l'observation que l'acide sulfurique fumant détruit complètement les carbures particuliers au pétrole russe (hydrures de benzine ou carbures cycliques), tandis qu'il est sans action sur les carbures saturés. Connaissant à l'avance la proportion de résidu fourni par les pétroles russe et américain et dosant directement le résidu fourni par le mélange à examiner, on calculera facilement la composition de ce mélange.

Recherches sur les asphaltènes.

Bulletin de la Société chimique, t. XVII, p. 136.

En collaboration avec M. A. Müntz, nous avons cherché à améliorer la méthode de Boussingault qui préparait l'asphaltène en traitant, par l'alcool, le pétrole évaporé dans l'étuve en couche mince. S'il y a trop de carbures légers on les enlève par un courant de vapeur; on dissout dans l'alcool amylique et précipite par l'alcool ordinaire. On obtient d'abord un bitume très épais qui est dissous une seconde fois par l'alcool amylique mêlé d'éther et reprécipité jusqu'à ce que le principe colorant noir devienne solide. On le lave alors à l'éther, on dissout dans le chloroforme ou le sulfure de carbone, on filtre et l'on évapore.

L'asphaltène des bitumes liquides de Péchelbronn en Alsace, sur lequel Boussingault avait opéré, ne renferme que de l'oxygène et du soufre, mais aucune matière minérale; aussi fûmes-nous très surpris de trouver un résidu terreux (oxydes ferriques et calciques) en faisant la combustion d'un asphaltène provenant d'un bitume égyptien. Ce fait paraissait isolé; le hasard a mis entre mes mains de nouveaux

asphaltènes renfermant un résidu minéral provenant de pétroles de Wietze (Hanovre) et Kertch (Crimée); enfin l'asphaltène du calcaire asphaltique de Lobsann (Alsace) renferme également des métaux et en outre de la silice qui paraît remplacer le carbone (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 359; 1888).

La présence de ces éléments est de nature à fournir un appui expérimental aux idées émises par M. Mendéléjeff sur l'origine du pétrole, dont il attribue la formation à l'action de la vapeur d'eau sur le carbure de fer qui occupe le centre du globe. Les géologues allemands admettent, au contraire, que le pétrole provient d'une fermentation de matières organiques; cette dernière théorie explique bien la présence de l'azote et du soufre, mais elle ne saurait rendre compte de la présence des autres principes minéraux, et en particulier du silicium.

Hydrates formés par les carbures pyrogénés.

Comptes rendus, t. LXXI, p. 167.

Dans les premières recherches sur les carbures pyrogénés du pétrole j'ai été vivement frappé de voir les hydrocarbures non saturés se combiner à l'eau et devenir solubles; cette expérience me faisait admettre la possibilité d'une origine pyrogénée des pétroles naturels; j'admettais que la partie non saturée avait été enlevée par l'eau souterraine. Des produits préparés en 1871 sont encore en expérience pour voir si la disparition des carbures non saturés sera complète; mais dès à présent l'existence des asphaltènes métallisés dont il vient d'être question me semble démontrer que les pétroles naturels ne sont des produits ni de distillation ni de fermentation; de plus, les raisons géologiques invoquées par M. Mendéléjeff militent dans le même sens. J'ai résumé ces discussions dans une Notice sur les gisements de pétrole en Alsace, insérée au Bulletin de la Société géologique de Colmar en 1885.

Découverte du pétrole jaillissant en Alsace.

A l'époque où je dirigeais l'exploitation minière de Péchelbronn, j'ai eu l'occasion d'introduire le matériel de sondage et les procédés

Fauvel; en poussant les sondages vers le côté où les gaz s'échappaient avec le plus de violence, j'ai découvert, en 1882, la première source jaillissante. J'ai construit un matériel de distillation, fondé sur la décomposition pyrogénée des bitumes lourds (craquage) et apte à utiliser ce genre de pétrole vierge.

ÉTUDES SUR L'ALCOOL AMYLIQUE.

Séparation des alcools inactif et actif.

Comptes rendus, t. LXXVII, p. 1021.

Il me fallait pour mes études optiques de grandes quantités d'alcool amylique actif et je ne pouvais employer le procédé de Pasteur qui exige jusqu'à quarante cristallisations fractionnées de sulfoamylates de baryte. J'ai trouvé un procédé de séparation en remarquant qu'on attribuait au chlorure d'amyle un pouvoir lévogyre alors que le bromure et l'iodure étaient décrits comme dextrogyres; comme cette exception me semblait peu naturelle, j'ai recherché si ce chlorure faiblement lévogyre n'était pas formé par du chlorure inactif mêlé au reste d'alcool lévogyre, ce qui s'est vérifié. Il résultait de là que dans le mode de préparation, qui consistait à chauffer l'alcool brut avec l'acide chlorhydrique, l'isomère inactif seul s'était éthérifié, et que l'alcool actif devait rester dans la partie non attaquée par l'acide. Ceci fournissait un moyen facile de préparer le chlorure inactif et l'alcool actif. J'ai étudié la façon pratique de réaliser cette opération et me suis arrêté à l'emploi de l'acide chlorhydrique gazeux passant par des ballons remplis d'alcool bouillant. J'ai pu ainsi graduellement enlever l'alcool inactif et pousser le pouvoir rotatoire jusqu'à $-4°30'$ pour 10^{cm} (Pasteur était arrivé à $-4°$). On trouve aujourd'hui dans le commerce un alcool actif préparé par mon procédé.

Existence normale de l'alcool amylique dans le vin et dans les produits de fermentation du sucre de canne.

Bulletin de la Société chimique, t. XXX, p. 474. — Comptes rendus, t. LXXXVIII, p. 912; 1880.

A l'époque où je construisais avec Henninger les premières colonnes à distiller, je résolus de contrôler la puissance de l'appareil sur un vin blanc de Bourgogne, me proposant à la fois de chercher la limite où l'on pouvait pousser la concentration de l'alcool et la présence de l'alcool amylique, que je soupçonnais d'après l'odeur des cognacs purs. J'obtins, en effet, une quantité assez notable d'alcool amylique, mais dépourvu de l'odeur repoussante que possède l'alcool de pomme de terre ou de mélasse.

On admettait bien alors la présence de l'alcool amylique dans les eaux-de-vie de marc, de pomme de terre et de betterave (Gerhardt), mais le fait que j'annonçais était si bien nouveau qu'un grand producteur du Bordelais envoya à M. Henninger un vin rouge de grand cru pour le contrôler; ce vin renfermait aussi de l'alcool amylique quoique en quantité moindre. Mon expérience fut contrôlée encore, en collaboration avec M. Henninger, par une recherche faite sur un vin blanc de nos propres vignes d'Alsace, et plus tard confirmée par MM. Morin, Claudon et Lindet.

Ce travail a élucidé une question importante relative à l'hygiène : l'alcool amylique était alors la substance à laquelle on attribuait toutes les qualités nocives des alcools de betterave et de pomme de terre. Cette supposition comportait comme conséquence pratique qu'il suffisait d'enlever l'alcool amylique par une bonne rectification pour rendre sans danger les dérivés de la betterave et de la pomme de terre; mon expérience prouvait au contraire que les eaux-de-vie très inoffensives pouvaient renfermer de l'alcool amylique et que les mauvaises qualités des alcools industriels résidaient dans d'autres sous-produits.

Il ne suffisait pas de montrer la présence de l'alcool amylique dans le vin, il fallait encore démontrer qu'il est un produit normal de la fermentation du sucre ; c'est ce que j'ai établi (*Comptes rendus*, t. XCVI,

p. 1368). Ce résultat a été contrôlé par M. Mehring et divers autres savants. J'ai également indiqué la présence de l'alcool amylique dans la bière. On peut toujours supposer que l'alcool amylique est un produit de désassimilation de la levure, mais en tous cas j'ai montré qu'il accompagne toujours l'acte de la fermentation.

Fermentation de la gélatine.

Bulletin de la Société chimique, 3e série, t. II, p. 194.

On sait que la putréfaction s'arrête principalement à cause de la production du carbonate d'ammoniaque fourni par l'azote de la matière organique; je suis arrivé cependant à cultiver, sur une solution de gélatine à 1 ou 2 pour 100, un bacille de putréfaction et à rendre son évolution complète, en saturant au fur et à mesure par l'acide sulfurique, de façon à laisser toutefois en réaction alcaline. Cette fermentation, comme les décompositions opérées par M. Schützenberger, dédouble la gélatine en corps cristallisables. On observe, en effet, d'un côté une production importante d'acides gras volatils, jusqu'au terme valérique inclusivement, et de l'autre un résidu de bases ammoniacales fixes, mais formant des chloroplatinates cristallisés.

Appareils pour la distillation fractionnée.

Bulletin de la Société chimique, t. XVIII, p. 147. — Comptes rendus, t. LXXIX, p. 480.

En collaboration avec M. Henninger nous avons établi un appareil de laboratoire fondé sur le principe du barbotage des vapeurs. Cet appareil, dont l'usage, à cette époque, s'est rapidement répandu, a rendu de réels services. Son côté faible est qu'il exige une construction très soignée, des plateaux en platine. J'emploie actuellement pour les températures n'excédant pas 120° ou 150° un serpentin analogue à celui de M. Schlœsing, dont j'ai supprimé le support fixe, de manière à pouvoir l'adapter librement sur les ballons distillatoires. Au-dessous de 150° l'appareil à plateaux continue à avoir des avantages à cause de sa moindre surface.

Recherches sur la limite de distillation de l'alcool.

Bulletin de la Société chimique, t. XXXIV, p. 474. — Comptes rendus, t. LXXXVIII, p. 912.

Les chiffres donnés par les Traités pour la limite que l'on peut atteindre dans la concentration de l'alcool étaient 94 ou 95 pour 100. J'ai montré qu'elle dépasse 97.

J'ai aussi appliqué la distillation dans le vide avec la colonne, à la séparation des alcools amyliques et j'ai montré qu'on obtiendrait l'alcool inactif pur par des distillations suffisamment répétées. Cet alcool s'accumule dans les dernières parties.

LISTE DES TRAVAUX.

1872. Sur les hydrocarbures pyrogénés (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 267, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 3, et t. XVIII, p. 164).

Avec M. A. Müntz : Asphaltène et matière minérale des bitumes naturels (*Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 156).

1873. Préparation de l'alcool amylique actif (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 1021).

1874. Avec M. Henninger : Appareil pour la distillation fractionnée (*Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 480, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXI, p. 542).

Relation entre les formules atomiques et le pouvoir rotatoire des corps en dissolution (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXII, p. 337).

1875. Réactions des carbures pyrogénés sur l'eau (*Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 967.

1876. Observations sur le nouvel alcool amylique dextrogyre de Beignes-Bakhoven (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 199).

Sur l'atomicité (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 540, et t. XXVI, p. 114).

Amylène et autres dérivés de l'alcool amylique actif (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 545).

1877. Pouvoir rotatoire de la méthyltriéthylstibine (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 444).

Action de l'acide chlorhydrique sur les butylènes isomériques (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 460, et *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 852).

1878. Avec M. Greene : Sur le diméthyléthylène normal (divinyle) (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, p. 306).

Avec M. Greene : Synthèse de l'hexaméthylbenzine par l'alcool méthylique (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXX, p. 50, et *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 260).

Nouvelle préparation du propylène (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 49).

Alcool amylique dextrogyre par les microbes et l'alcool gauche rendu inactif (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 104, et *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 213).

1879. Méthylpropylcarbinol rendu actif par les moisissures (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 106, et *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 312.

Avec M. Greene : Réaction du chlorure de zinc sur l'alcool butylique normal (*Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 413).

1880. Propylglycol rendu actif par les moisissures (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIV, p. 129, et *Comptes rendus*, t. XCII, p. 532).

Limite de la séparation de l'alcool d'avec l'eau par distillation et présence de l'alcool amylique dans le vin (*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 912, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIV, p. 474).

1881. Avec M. Henninger : *Recherches sur l'alcool amylique du vin d'Alsace* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXV, p. 642).

1882. Explication géométrique de la transformation des acides fumarique et maléique en acide tartrique indédoublable et acide racémique (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVII, p. 300).

Impossibilité de rendre actifs les corps aromatiques par les moisissures (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVIII, p. 98).

1883. Alcool amylique dans la fermentation du sucre et de la bière (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1368).

Recherches sur les microbes des pucerons lanigères et des gommes (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIX, p. 50).

Vibrion de la rougeole (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 68).

1885. Avec M. Wassermann : Sur la réduction des alcools hexatomiques (*Comptes rendus*, t. C, p. 1589).

1886. Sur les pétroles russes (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 1017).

1888. Sur la matière minérale des pétroles naturels (*Bulletin de la Société chimique*, t. L, p. 359).

1889. Fermentation particulière de la gélatine (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II).

Impossibilité de faire naître le pouvoir rotatoire dans les dérivés inférieurs du chlorure d'ammonium (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 305).

1890. Conditions d'équilibre des dérivés saturés du carbone (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. III, p. 788).

Dérivés de substitution du chlorure d'ammonium isomérique (*Comptes rendus*, t. CX, p. 144).

1891. Possibilité de faire naître le pouvoir rotatoire dans les dérivés du chlorure d'ammonium, supérieurs dans la série (*Comptes rendus*, t. CXII, avril).

Sur les chloroplatinates renfermant deux ammoniaques composées différentes (*Bulletin de la Société chimique*, avril).

1892. Sur le pouvoir rotatoire des dérivés diacétyltartriques. Réponse à M. Colson (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. VII, p. 314).
Sur le changement de signe du pouvoir rotatoire (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. VII, p. 613).
Avec M. A. Combes : Action des moisissures sur l'éthylpropylcarbinol (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. VII, p. 83).
Sur le pouvoir des dérivés diacétyltartriques (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 304).

1893. Observations polarimétriques (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IX, p. 674).
Sur le dimorphisme du chloroplatinate de diméthylamine (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 513).

1894. Essai de dédoublement des corps non saturés (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XI, p. 292).
Observations sur la différence entre l'activité optique des solutions et des cristaux (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XI, p. 259).
Sur les variations du pouvoir rotatoire sous l'influence de la température (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 916).

1895. Sur les pouvoirs rotatoires variables avec la température. Réponse à M. Colson (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 226).

1897. Formes cristallines des amines secondaires (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 351).

FONCTIONS ET RÉCOMPENSES.

Ancien élève de l'École Polytechnique, 1865-1867.

Préparateur de M. Balard au Collège de France.

Préparateur de M. Würtz à l'École de Médecine.

Prix Jecker, 1881.

Vice-Président de la Société chimique, 1890.

Président de la Société chimique, 1892.

Médaille Davy à la Société royale de Londres, 1893.

25113 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.